PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro

INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

(51) Internationale Patentklassifikation 6 :		(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 97/19159
C11D 3/33, 17/06	A1	(43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 29. Mai 1997 (29.05.97)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP96/04817

(22) Internationales Anmeldedatum: 5. November 1996 (05.11.96)

(30) Prioritätsdaten:
195 43 162.6 18. November 1995 (18.11.95) DE

(71) Anmelder *(für alle Bestimmungsstaaten ausser US)*: BASF AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(72) Erfinder; und
(75) Erfinder/Anmelder *(nur für US)*: POTTHOFF-KARL, Birgit [DE/DE]; Grünerstrasse 7, D-67061 Ludwigshafen (DE). EHLE, Beate [DE/DE]; Walkürenstrasse 8, D-67059 Ludwigshafen (DE). FUNHOFF, Angelika [DE/DE]; Richard-Wagner-Strasse 55, D-68165 Mannheim (DE). KIESSLING, Dieter [DE/DE]; Mozartstrasse 40, D-67098 Bad Dürkheim (DE). BAUR, Richard [DE/DE]; Nelkenstrasse 1, D-67112 Mutterstadt (DE). GREINDL, Thomas [DE/DE]; Am Tiergarten 8, D-94127 Neuburg (DE).

(74) Gemeinsamer Vertreter: BASF AKTIENGESELLSCHAFT; D-67056 Ludwigshafen (DE).

(81) Bestimmungsstaaten: AU, BG, BR, CA, CN, CZ, GE, HU, IL, JP, KR, LV, MX, NO, NZ, PL, RO, RU, SG, SI, SK, TR, UA, US, eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

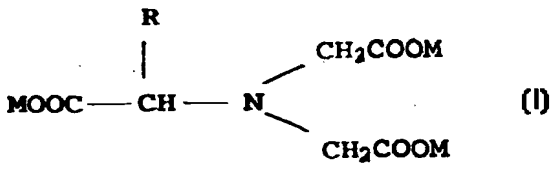
Veröffentlicht
Mit internationalem Recherchenbericht.
Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.

(54) Title: GLYCINE-N,N-DIACETIC ACID DERIVATIVES USED AS ORGANIC CO-BUILDERS IN TEXTILE WASHING-AGENT FORMULATIONS

(54) Bezeichnung: GLYCIN-N,N-DIESSIGSÄURE-DERIVATE ALS ORGANISCHE COBUILDER IN TEXTILWASCHMITTEL-FORMULIERUNGEN

(57) Abstract

Proposed is a solid washing-agent formulation for textiles, the formulation containing: (A) 1 to 60 % by wt. of inorganic builders made from crystalline or amorphous aluminosilicates, crystalline or amorphous silicates, carbonates and/or phosphates, (B) 0.1 to 25 % by wt. of one or more glycine-N,N-diacetic acid derivatives (I), in which R is an organic group and M is hydrogen or a cation, used as organic co-builders, (C) 1 to 40 % by wt. of anionic surfactants and (D) 0.5 to 30 % by wt. of non-ionic surfactants.



(I)

(57) Zusammenfassung

Feste Textilwaschmittel-Formulierung, enthaltend (A) 1 bis 60 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten, kristallinen oder amorphen Silicaten, Carbonaten und/oder Phosphaten; (B) 0,1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der Formel (I), worin R einen organischen Rest und M Wasserstoff oder ein Kation bezeichnet, als organische Cobuilder; (C) 1 bis 40 Gew.-% anionische Tenside und (D) 0,5 bis 30 Gew.-% nichtionische Tenside.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	**GB**	Vereinigtes Königreich	**MX**	Mexiko
AT	Österreich	**GE**	Georgien	**NE**	Niger
AU	Australien	**GN**	Guinea	**NL**	Niederlande
BB	Barbados	**GR**	Griechenland	**NO**	Norwegen
BE	Belgien	**HU**	Ungarn	**NZ**	Neuseeland
BF	Burkina Faso	**IE**	Irland	**PL**	Polen
BG	Bulgarien	**IT**	Italien	**PT**	Portugal
BJ	Benin	**JP**	Japan	**RO**	Rumänien
BR	Brasilien	**KE**	Kenya	**RU**	Russische Föderation
BY	Belarus	**KG**	Kirgisistan	**SD**	Sudan
CA	Kanada	**KP**	Demokratische Volksrepublik Korea	**SE**	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	**KR**	Republik Korea	**SG**	Singapur
CG	Kongo	**KZ**	Kasachstan	**SI**	Slowenien
CH	Schweiz	**LI**	Liechtenstein	**SK**	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	**LK**	Sri Lanka	**SN**	Senegal
CM	Kamerun	**LR**	Liberia	**SZ**	Swasiland
CN	China	**LK**	Litauen	**TD**	Tschad
CS	Tschechoslowakei	**LU**	Luxemburg	**TG**	Togo
CZ	Tschechische Republik	**LV**	Lettland	**TJ**	Tadschikistan
DE	Deutschland	**MC**	Monaco	**TT**	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	**MD**	Republik Moldau	**UA**	Ukraine
EE	Estland	**MG**	Madagaskar	**UG**	Uganda
ES	Spanien	**ML**	Mali	**US**	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	**MN**	Mongolei	**UZ**	Usbekistan
FR	Frankreich	**MR**	Mauretanien	**VN**	Vietnam
GA	Gabon	**MW**	Malawi		

GLYCIN-N,N-DIESSIGSAEURE-DERIVATE ALS ORGANISCHE COBUILDER IN TEXTILWASCHMITTEL -FORMULIERUNGEN

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft eine feste Textilwaschmittel-Formulierung aus anorganischen Buildern auf Silicat-, Alumosilicat-, Carbonat- und/oder Phosphat-Basis, Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten als organische Cobuilder sowie anionischen und nichtionischen Tensiden.

Herkömmliche Pulverwaschmittel für Textilien enthalten große Mengen an schwer- oder unlöslichen Buildern (Gerüstsubstanzen) wie Zeolithen oder Silicaten, die notwendig sind, um ein hohes Primär- und Sekundärwaschvermögen zu erzielen. Durch diesen hohen Anteil an in der Waschflotte unlöslichen Komponenten wird auch die Gesamtlöslichkeit der Waschmittel-Formulierung stark beeinträchtigt.

Es bestand die Aufgabe, eine feste Textilwaschmittel-Formulierung mit verbesserter Löslichkeit des Buildersystems ohne nachteilige Auswirkungen insbesondere auf das Primärwaschvermögen bereitzustellen.

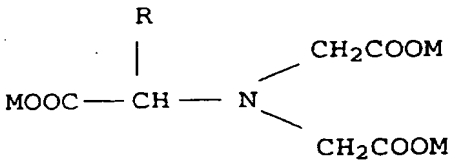
Aus der WO-A 94/29421 (1) ist die Verwendung von Glycin-N,N-diessigsäure-Derivaten als biologisch abbaubare Komplexbildner für Erdalkali- und Schwermetallionen u.a. im Wasch- und Reinigungsmittelsektor bekannt. So wird dort erwähnt, daß solche Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate generell als Komplexbildner oder als Gerüststoff in Pulverwaschmittel-Formulierungen für die Textilwäsche eingesetzt werden können.

In den japanischen Offenlegungsschriften 1980/157695 (2) und 1980/160099 (3) werden feste Waschmittelzusammensetzungen für die Textilwäsche beschrieben, welche N,N-Bis(carboxymethyl)aminosäuren wie N,N-Bis(carboxymethyl)alanin, Tenside, Natriummetasilicat und als weitere Builderkomponente Imidobissulfate enthalten.

Demgemäß wurde eine feste Waschmittel-Formulierung gefunden, welche

(A) 1 bis 60 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten, kristallinen oder amorphen Silicaten, Carbonaten und/oder Phosphaten,

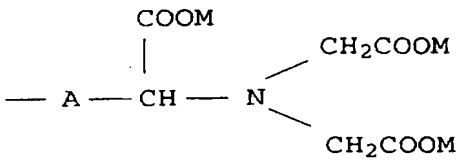
(B) 0,1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel I



(I)

in der

R für C_1- bis C_{30}-Alkyl oder C_2- bis C_{30}-Alkenyl, welche zusätzlich als Substituenten bis zu 5 Hydroxylgruppen, Formylgruppen, C_1- bis C_4-Alkoxygruppen, Phenoxygruppen oder C_1-bis C_4-Alkoxycarbonylgruppen tragen und durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein können, Alkoxylat-Gruppierungen der Formel $-(CH_2)_k-O-(A^1O)_m-(A^2O)_n-Y$, in der A^1 und A^2 unabhängig voneinander 1,2-Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, Y Wasserstoff, C_1- bis C_{12}-Alkyl, Phenyl oder C_1- bis C_4-Alkoxycarbonyl bedeutet und k für die Zahl 1, 2 oder 3 sowie m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus m + n mindestens 4 betragen muß, Phenylalkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkyl, einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten oder gesättigten heterocyclischen Ring mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welcher zusätzlich benzanelliert sein kann, wobei alle bei den Bedeutungen für R genannten Phenylkerne und heterocyclischen Ringe noch zusätzlich als Substituenten bis zu drei C_1- bis C_4-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder C_1 bis C_4-Alkoxycarbonylgruppen tragen können, oder einen Rest der Formel



steht, wobei A eine C_1- bis C_{12}-Alkylen-Brücke, vorzugsweise eine C_2- bis C_{12}-Alkylen-Brücke, oder eine chemische Bindung bezeichnet, und

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen bedeutet,

als organische Cobuilder,

(C) 1 bis 40 Gew.-% anionische Tenside und

(D) 0,5 bis 30 Gew.-% nichtionische Tenside

enthält.

Die Komponente (A) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 5 bis 50 Gew.-%, insbesondere 10 bis 45 Gew.-% vor.

Geeignete anorganische Builder (A) sind vor allem kristalline oder amorphe Alumosilicate mit ionenaustauschenden Eigenschaften wie insbesondere Zeolithe. Verschiedene Typen von Zeolithen sind geeignet, insbesondere Zeolithe A, X, B, P, MAP und HS in ihrer Na-Form oder in Formen, in denen Na teilweise gegen andere Kationen wie Li, K, Ca, Mg oder Ammonium ausgetauscht ist. Geeignete Zeolithe sind beispielsweise beschrieben in EP-A 038591, EP-A 021491, EP-A 087035, US-A 4604224, GB-A 2013259, EP-A 522726, EP-A 384070 und WO-A 94/24251.

Geeignete kristalline Silicate (A) sind beispielsweise Disilicate oder Schichtsilicate, z. B. SKS-6 (Hersteller: Hoechst). Die Silicate können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall- oder Ammoniumsalze eingesetzt werden, vorzugsweise als Na-, Li- und Mg-Silicate.

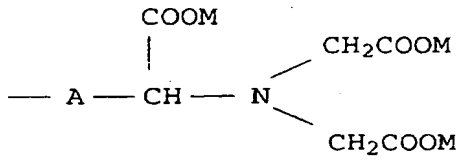
Amorphe Silicate wie beispielsweise Natriummetasilicat, welches eine polymere Struktur aufweist, oder Britesil® H20 (Hersteller: Akzo) sind ebenfalls verwendbar.

Geeignete anorganische Buildersubstanzen auf Carbonat-Basis sind Carbonate und Hydrogencarbonate. Diese können in Form ihrer Alkalimetall-, Erdalkalimetall oder Ammoniumsalze eingesetzt werden. Vorzugsweise werden Na, Li- und Mg-Carbonate bzw. -Hydrogencarbonate, insbesondere Natriumcarbonat und/oder Natriumhydrogencarbonat, eingesetzt.

Übliche Phosphate als anorganische Builder sind Polyphosphate wie z. B. Pentanatriumtriphosphat.

Die genannten Komponenten (A) können einzeln oder in Mischungen untereinander eingesetzt werden. Von besonderem Interesse ist als anorganische Builder-Komponente eine Mischung aus Alumosilicaten und Carbonaten, insbesondere aus Zeolithen, vor allem Zeolith A, und Alkalimetallcarbonaten, vor allem Natriumcarbonat, im Gew.-Verhältnis von 98:2 bis 20:80, insbesondere von 85:15 bis 40:60. Neben dieser Mischung können noch andere Komponenten (A) vorliegen.

In einer bevorzugten Ausführungsform werden als Verbindungen I für die Komponente (B) solche eingesetzt, bei denen R für C_1- bis C_{20}-Alkyl, C_2- bis C_{20}-Alkenyl oder einen Rest der Formel



steht.

In einer besonders bevorzugten Ausführungsform werden als Verbindung I α-Alanin-N,N-diessigsäure (R=CH_3) und ihre Alkalimetall-, Ammonium- und substituierten Ammoniumsalze eingesetzt.

Als derartige Salze eignen sich vor allem die Natrium-, Kalium- und Ammoniumsalze, insbesondere das Trinatrium-, Trikalium- und Triammoniumsalz sowie organische Triaminsalze mit einem tertiären Stickstoffatom.

Als den organischen Aminsalzen zugrundeliegende Basen kommen insbesondere tertiäre Amine wie Trialkylamine mit 1 bis 6 C-Atomen im Alkyl, z.B. Trimethyl- und Triethylamin, Methyldiethylamin oder Tricyclohexylamin, und Trialkanolamine mit 2 oder 3 C-Atomen im Alkanolrest, bevorzugt Triethanolamin, Tri-n-propanolamin oder Triisopropanolamin, in Betracht.

Als Erdalkalimetallsalze werden insbesondere die Calcium- und Magnesiumsalze eingesetzt.

Es können sowohl die Racemate der Verbindungen I als auch die beiden Enantiomeren bezüglich des α-C-Atoms im Glycingerüst eingesetzt werden.

Neben Methyl kommen für den Rest R als geradkettige oder verzweigte Alk(en)ylreste vor allem C_2- bis C_{17}-Alkyl und -Alkenyl, hierbei insbesondere geradkettige, von gesättigten oder ungesättigten Fettsäuren abgeleitete Reste, in Betracht. Beispiele für einzelne Reste R sind: Ethyl, n-Propyl, iso-Propyl, n-Butyl, iso-Butyl, sec.-Butyl, tert.-Butyl, n-Pentyl, iso-Pentyl, tert.-Pentyl, Neopentyl, n-Hexyl, n-Heptyl, 3-Heptyl (abgeleitet von 2-Ethylhexansäure), n-Octyl, iso-Octyl (abgeleitet von iso-Nonansäure), n-Nonyl, n-Decyl, n-Undecyl, n-Dodecyl, iso-Dodecyl (abgeleitet von iso-Tridecansäure), n-Tridecyl, n-Tetradecyl, n-Pentadecyl, n-Hexadecyl, n-Heptadecyl, n-Octadecyl, n-Nonadecyl, n-Eicosyl und n-Heptadecenyl (abgeleitet von Ölsäure). Es können für R auch Gemische auftreten, insbesondere solche, die sich von natürlich vorkommenden Fettsäuren und von synthetisch erzeugten technischen Säuren, beispielsweise durch Oxosynthese, ableiten.

Als C_1- bis C_{12}-Alkylen-Brücken A dienen vor allem Polymethylengruppierungen der Formel $-(CH_2)_t-$, worin t eine Zahl von 2 bis 12, insbesondere von 2 bis 8 bezeichnet, d. h. 1,2-Ethylen, 1,3-Propylen, 1,4-Butylen, Pentamethylen, Hexamethylen, Heptamethylen, Octamethylen, Nonamethylen, Decamethylen, Undecamethylen und Dodecamethylen. Hexamethylen, Octamethylen, 1,2-Ethylen und 1,4-Butylen werden hierbei besonders bevorzugt. Daneben können aber auch verzweigte C_1- bis C_{12}-Alkylengruppen auftreten, z. B. $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2C(CH_3)_2CH_2-$, $-CH_2CH(C_2H_5)-$ oder $-CH_2CH(CH_3)-$.

Die C_1- bis C_{30}-Alkyl- und C_2- bis C_{30}-Alkenylgruppen können bis zu 5, insbesondere bis zu 3 zusätzliche Substituenten der genannten Art tragen und durch bis zu 5, insbesondere bis zu 3 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein. Beispiele für solche substituierten Alk(en)ylgruppen sind $-CH_2OH$, $-CH_2CH_2OH$, $-CH_2.CH_2-O-CH_3$, $-CH_2CH_2-O-CH_2CH_2-O-CH_3$, $-CH_2-O-CH_2CH_3$, $-CH_2-O-CH_2CH_3-OH$, $-CH_2-CHO$, $-CH_2-OPh$, $-CH_2-COOCH_3$ oder $-CH_2CH_2-COOCH_3$.

Als Alkoxylat-Gruppierungen kommen insbesondere solche in Betracht, bei denen m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 30, vor allem von 0 bis 15 stehen. A^1 und A^2 bedeuten von Butylenoxid und vor allem von Propylenoxid und von Ethylenoxid abgeleitete Gruppen. Von besonderem Interesse sind reine Ethoxylate und reine

Propoxylate, aber auch Ethylenoxid-Propylenoxid-Blockstrukturen können auftreten.

Als fünf- oder sechsgliedrige ungesättigte oder gesättigte heterocyclische Ringe mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welche zusätzlich benzanelliert und durch die bezeichneten Reste substituiert sein können, kommen in Betracht:

Tetrahydrofuran, Furan, Tetrahydrothiophen, Thiophen, 2,5-Dimethylthiophen, Pyrrolidin, Pyrrolin, Pyrrol, Isoxazol, Oxazol, Thiazol, Pyrazol, Imidazolin, Imidazol, 1,2,3-Triazolidin, 1,2,3- und 1,2,4-Triazol, 1,2,3-, 1,2,4- und 1,2,5-Oxadiazol, Tetrahydropyran, Dihydropyran, 2H- und 4H-Pyran, Piperidin, 1,3- und 1,4-Dioxan, Morpholin, Pyrazan, Pyridin, α-, β- und γ-Picolin, α- und γ-Picolin, Pyrimidin, Pyridazin, Pyrazin, 1,2,5-Oxathiazin, 1,3,5-, 1,2,3- und 1,2,4-Triazin, Benzofuran, Thionaphthen, Indolin, Indol, Isoindolin, Benzoxazol, Indazol, Benzimidazol, Chroman, Isochroman, 2H- und 4H-Chromen, Chinolin, Isochinolin, 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolin, Cinnolin, Chinazolin, Chinoxalin, Phthalazin und Benzo-1,2,3-triazin.

N-H-Gruppierungen in den genannten heterocyclischen Ringen sollten möglichst in derivatisierter Form, etwa als N-Alkyl-Gruppierung, vorliegen.

Bei Substitution an den Phenylkernen oder den heterocyclischen Ringen treten vorzugsweise zwei (gleiche oder verschiedene) oder insbesondere ein einzelner Substituent auf.

Beispiele für gegebenenfalls substituierte Phenylalkylgruppen und heterocyclische Ringe tragende Alkylgruppen für R sind Benzyl, 2-Phenylethyl, 3-Phenylpropyl, 4-Phenylbutyl, o-, m- oder p-Hydroxybenzyl, o-, m- oder p-Carboxybenzyl, o-, m- oder p-Sulfobenzyl, o-, m- oder p-Methoxy- oder -Ethoxycarbonylbenzyl, 2-Furylmethyl, N-Methylpiperidin-4-ylmethyl oder 2-, 3- oder 4-Pyridinylmethyl.

Bei Substitution an Phenylkernen und auch an heterocyclischen Ringen treten bevorzugt wasserlöslich machende Gruppen wie Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen oder Sulfogruppen auf.

Als Beispiele für die genannten C_1- bis C_4-, C_1- bis C_{12}- und C_1- bis C_{20}-Alkylgruppen sind auch die entsprechenden oben aufgeführten Reste für R zu verstehen.

Die Komponente (B) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, vor allem 3 bis 10 Gew.-% vor.

Geeignete anionische Tenside (C) sind beispielsweise Fettalkoholsulfate von Fettalkoholen mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen, z. B. C_9- bis C_{11}-Alkoholsulfate, C_{12}- bis C_{14}-Alkoholsulfate, Cetylsulfat, Myristylsulfat, Palmitylsulfat, Stearylsulfat und Talgfettalkoholsulfat.

Weitere geeignete anionische Tenside sind sulfatierte ethoxylierte C_8- bis C_{22}-Alkohole (Alkylethersulfate) bzw. deren lösliche Salze. Verbindungen dieser Art werden beispielsweise dadurch hergestellt, daß man zunächst einen C_8- bis C_{22}-, vorzugsweise einen C_{10}- bis C_{18}-Alkohol z. B. einen Fettalkohol, alkoxyliert und das Alkoxylierungsprodukt anschließend sulfatiert. Für die Alkoxylierung verwendet man vorzugsweise Ethylenoxid, wobei man pro Mol Alkohol 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol Ethylenoxid einsetzt. Die Alkoxylierung der Alkohole kann jedoch auch mit Propylenoxid allein und gegebenenfalls Butylenoxid durchgeführt werden. Geeignet sind außerdem solche alkoxylierte C_8- bis C_{22}-Alkohole, die Ethylenoxid und Propylenoxid oder Ethylenoxid und Butylenoxid oder Ethylenoxid und Propylenoxid und Butylenoxid enthalten. Die alkoxylierten C_8- bis C_{22}-Alkohole können die Ethylenoxid-, Propylenoxid- und Butylenoxideinheiten in Form von Blöcken oder in statistischer Verteilung enthalten. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkylethersulfate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Verteilung erhalten.

Weitere geeignete anionische Tenside sind Alkansulfonate wie C_8- bis C_{24}-, vorzugsweise C_{10}- bis C_{18}-Alkansulfonate sowie Seifen wie beispielsweise die Na- und K-Salze von C_8- bis C_{24}-Carbonsäuren.

Weitere geeignete anionische Tenside sind C_9- bis C_{20}-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS) und -Alkyltoluolsulfonate.

Weiterhin eignen sich als anionische Tenside (C) noch C_8- bis C_{24}-Olefinsulfonate und -disulfonate, welche auch Gemische aus Alken- und Hydroxyalkansulfonaten bzw. -disulfonate darstellen können, Alkylestersulfonate, sulfonierte Polycarbonsäuren, Alkylglycerinsulfonate, Fettsäureglycerinestersulfonate, Alkylphenolpolyglykolethersulfate, Paraffinsulfonate mit ca. 20 bis ca. 50 C-Atomen (basierend auf aus natürlichen Quellen gewonnenem Paraffin oder Paraffingemischen), Alkylphosphate, Acylisethionate, Acyltaurate, Acylmethyltaurate, Alkylbernsteinsäuren, Alkenylbernsteinsäuren oder deren Halbester oder Halbamide, Alkylsulfo-

bernsteinsäuren oder deren Amide, Mono- und Diester von Sulfobernsteinsäuren, Acylsarkosinate, sulfatierte Alkylpolyglucoside, Alkylpolyglykolcarboxylate sowie Hydroxyalkylsarkosinate.

Die anionischen Tenside werden dem Waschmittel vorzugsweise in Form von Salzen zugegeben. Geeignete Kationen in diesen Salzen sind Alkalimetallionen wie Natrium, Kalium und Lithium und Ammoniumsalze wie z. B. Hydroxyethylammonium-, Di(hydroxyethyl)ammonium- und Tri(hydroxyethyl)ammoniumsalze.

Die Komponente (C) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 3 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 15 Gew.-% vor. Werden C_9- bis C_{20}-linear-Alkylbenzolsulfonate (LAS) mitverwendet, kommen diese üblicherweise in einer Menge bis zu 10 Gew.-%, insbesondere bis zu 8 Gew.-%, zum Einsatz. Es kann nur eine Klasse an anionischen Tensiden allein eingesetzt werden, beispielsweise nur Fettalkoholsulfate oder nur Alkylbenzolsulfonate, man kann aber auch Mischungen aus verschiedenen Klassen verwenden, z. B. eine Mischung aus Fettalkoholsulfaten und Alkylbenzolsulfonaten. Innerhalb der einzelnen Klassen an anionischen Tensiden können auch Mischungen unterschiedlicher Species zum Einsatz gelangen.

Als nichtionische Tenside (D) eignen sich beispielsweise alkoxylierte C_8- bis C_{22}-Alkohole wie Fettalkoholalkoxylate oder Oxoalkoholalkoxylate. Die Alkoxylierung kann mit Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid durchgeführt werden. Als Tenside einsetzbar sind hierbei sämtliche alkoxylierten Alkohole, die mindestens zwei Moleküle eines vorstehend genannten Alkylenoxids addiert enthalten. Auch hierbei kommen Blockpolymerisate von Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid in Betracht oder Anlagerungsprodukte, die die genannten Alkylenoxide in statistischer Verteilung enthalten. Pro Mol Alkohol verwendet man 2 bis 50, vorzugsweise 3 bis 20 Mol mindestens eines Alkylenoxids. Vorzugsweise setzt man als Alkylenoxid Ethylenoxid ein. Die Alkohole haben vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatome. Je nach Art des Alkoxylierungskatalysators kann man Alkoxylate mit breiter oder enger Alkylenoxid-Verteilung erhalten.

Eine weitere Klasse geeigneter nichtionischer Tenside sind Alkylphenolalkoxylate wie Alkylphenolethoxylate mit C_6 bis C_{14}-Alkylketten und 5 bis 30 Mol Alkylenoxideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind Alkylpolyglucoside mit 8 bis 22, vorzugsweise 10 bis 18 Kohlenstoffatomen in der Alkylkette. Diese Verbindungen enthalten meist 1 bis 20, vorzugsweise 1,1 bis 5 Glucosideinheiten.

Eine andere Klasse nichtionischer Tenside sind N-Alkylglucamide mit C_6- bis C_{22}-Alkylketten. Derartige Verbindungen erhält man beispielsweise durch Acylierung von reduzierend aminierten Zukkern mit entsprechenden langkettigen Carbonsäurederivaten.

Weiterhin eignen sich als nichtionische Tenside (D) noch Blockcopolymere aus Ethylenoxid, Propylenoxid und/oder Butylenoxid (Pluronic®- und Tetronic®-Marken der BASF), Polyhydroxy- oder Polyalkoxyfettsäurederivate wie Polyhydroxyfettsäureamide, N-Alkoxy- oder N-Aryloxy-polyhydroxyfettsäureamide, Fettsäureamidethoxylate, insbesondere endgruppenverschlossene, sowie Fettsäurealkanolamidalkoxylate.

Die Komponente (D) liegt in der erfindungsgemäßen Textilwaschmittel-Formulierung vorzugsweise in einer Menge von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere 3 bis 12 Gew.-% vor. Es kann nur eine Klasse an nichtionischen Tensiden allein eingesetzt werden, insbesondere nur alkoxylierte C_8- bis C_{22}-Alkohole, man kann aber auch Mischungen aus verschiedenen Klassen verwenden. Innerhalb der einzelnen Klassen an nichtionischen Tensiden können auch Mischungen unterschiedlicher Species zum Einsatz gelangen.

Da die Balance zwischen den genannten Tensidsorten von Bedeutung für die Wirksamkeit der erfindungsgemäßen Waschmittel-Formulierung ist, stehen anionische Tenside (C) und nichtionische Tenside (D) vorzugsweise im Gew.-Verhältnis von 95:5 bis 20:80, insbesondere von 70:30 bis 50:50.

In einer bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich zur Komponente (B) 0,5 bis 20 Gew.-%, insbesondere 1 bis 12 Gew.-% weitere organische Cobuilder (E) in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren, insbesondere Polycarbonsäuren, oder Phosphonsäuren oder deren Salzen, insbesondere Na- oder K-Salzen.

Geeignete niedermolekulare Carbonsäuren oder Phosphonsäuren für (E) sind beispielsweise:

C_4- bis C_{20}-Di-, -Tri- und -Tetracarbonsäuren wie z. B. Bernsteinsäure, Propantricarbonsäure, Butantetracarbonsäure, Cyclopentantetracarbonsäure und Alkyl- und Alkenylbernsteinsäuren mit C_2- bis C_{16}-Alkyl- bzw. -Alkenyl-Resten;

C_4- bis C_{20}-Hydroxycarbonsäuren wie z. B. Äpfelsäure, Weinsäure, Gluconsäure, Glutarsäure, Citronensäure, Lactoboinsäure und Saccharosemono-, di- und tricarbonsäure;

Aminopolycarbonsäuren wie z. B. Nitrilotriessigsäure, β-Alanindiessigsäure, Ethylendiamintetraessigsäure, Serindiessigsäure, Isoserindiessigsäure und Alkylethylendiamintriacetate;

Salze von Phosphonsäuren wie z. B. Hydroxyethandiphosphonsäure.

Geeignete oligomere oder polymere Carbonsäuren für (E) sind beispielsweise:

Oligomaleinsäuren, wie sie beispielsweise in EP-A 451508 und EP-A 396303 beschrieben sind;

Co- und Terpolymere ungesättigter C_4-C_8-Dicarbonsäuren, wobei als Comonomere monoethylenisch ungesättigte Monomere

aus der Gruppe (i) in Mengen von bis zu 95 Gew.-%
aus der Gruppe (ii) in Mengen von bis zu 60 Gew.-% und
aus der Gruppe (iii) in Mengen von bis zu 20 Gew.-%

einpolymerisiert sein können.

Als ungesättigte C_4-C_8-Dicarbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure und Citraconsäure geeignet. Bevorzugt ist Maleinsäure.

Die Gruppe (i) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C_3-C_8-Monocarbonsäuren wie z. B. Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure. Bevorzugt werden aus der Gruppe (i) Acrylsäure und Methacrylsäure eingesetzt.

Die Gruppe (ii) umfaßt monoethylenisch ungesättigte C_2-C_{22}-Olefine, Vinylalkylether mit C_1-C_8-Alkylgruppen, Styrol, Vinylester von C_1-C_8-Carbonsäuren, (Meth)acrylamid und Vinylpyrrolidon. Bevorzugt werden aus der Gruppe (ii) C_2-C_6-Olefine, Vinylalkylether mit C_1-C_4-Alkylgruppen, Vinylacetat und Vinylpropionat eingesetzt.

Die Gruppe (iii) umfaßt (Meth)acrylester von C_1- bis C_8-Alkoholen, (Meth)acrylnitril, (Meth)acrylamide von C_1-C_8-Aminen, N-Vinylformamid und Vinylimidazol.

Falls die Polymeren der Gruppe (ii) Vinylester einpolymerisiert enthalten, können diese auch teilweise oder vollständig zu Vinylalkohol-Struktureinheiten hydrolysiert vorliegen. Geeignete Co- und Terpolymere sind beispielsweise aus US-A 3887806 sowie DE-A 4313909 bekannt.

Als Copolymere von Dicarbonsäuren eignen sich für die Komponente (E) vorzugsweise:

Copolymere von Maleinsäure und Acrylsäure im Gewichtsverhältnis 100:90 bis 95:5, besonders bevorzugt solche im Gewichtsverhältnis 30:70 bis 90:10 mit Molmassen von 10000 bis 150000;

Terpolymere aus Maleinsäure, Acrylsäure und einem Vinylester einer C_1-C_3-Carbonsäure im Gewichtsverhältnis 10 (Maleinsäure) :90 (Acrylsäure + Vinylester) bis 95 (Maleinsäure) :10 (Acrylsäure + Vinylester), wobei das Gew.-Verhältnis von Acrylsäure zum Vinylester im Bereich von 30:70 bis 70:30 variieren kann;

Copolymere von Maleinsäure mit C_2-C_8-Olefinen im Molverhältnis 40:60 bis 80:20, wobei Copolymere von Maleinsäure mit Ethylen, Propylen oder Isobuten im Molverhältnis 50:50 besonders bevorzugt sind.

Pfropfpolymere ungesättigter Carbonsäuren auf niedermolekulare Kohlenhydrate oder hydrierte Kohlenhydrate, vgl. US-A 5227446, DE-A 4415623 und DE-A 4313909, eignen sich ebenfalls als Komponente (E).

Geeignete ungesättigte Carbonsäuren sind hierbei beispielsweise Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Citraconsäure, Acrylsäure, Methacrylsäure, Crotonsäure und Vinylessigsäure sowie Mischungen aus Acrylsäure und Maleinsäure, die in Mengen von 40 bis 95 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, aufgepfropft werden.

Zur Modifizierung können zusätzlich bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die zu pfropfende Komponente, weitere monoethylenisch ungesättigte Monomere einpolymerisiert vorliegen. Geeignete modifizierende Monomere sind die oben genannten Monomere der Gruppen (ii) und (iii).

Als Pfropfgrundlage sind abgebaute Polysaccharide wie z. B. saure oder enzymatisch abgebaute Stärken, Inuline oder Zellulose, Eiweißhydrolysate und reduzierte (hydrierte oder hydrierend aminierte) abgebaute Polysaccharide wie z. B. Mannit, Sorbit, Aminosorbit und N-Alkylglucamin geeignet sowie auch Polyalkylenglycole mit Molmassen mit bis zu M_w = 5000 wie z. B. Polyethylenglycole, Ethylenoxid/Propylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Butylenoxid- bzw. Ethylenoxid/Propylenoxid/Butylenoxid-Blockcopolymere und alkoxylierte ein- oder mehrwertige C_1-C_{22}-Alkohole, vgl. US-A 5756456.

Bevorzugt werden aus dieser Gruppe gepfropfte abgebaute bzw. abgebaute reduzierte Stärken und gepropfte Polyethylenoxide eingesetzt, wobei 20 bis 80 Gew.-% Monomere bezogen auf die Pfropfkomponente bei der Pfropfpolymerisation eingesetzt werden. Zur Pfropfung wird vorzugsweise eine Mischung von Maleinsäure und Acrylsäure im Gew.-Verhältnis von 90:10 bis 10:90 eingesetzt.

Als Komponente (E) geeignete Polyglyoxylsäuren sind beispielsweise beschrieben in EP-B 001004, US-A 5399286, DE-A 4106355 und EP-A 0656914. Die Endgruppen der Polyglyoxylsäuren können unterschiedliche Strukturen aufweisen.

Als Komponente (E) geeignete Polyamidocarbonsäuren und modifizierte Polyamidocarbonsäuren sind beispielsweise bekannt aus EP-A 454126, EP-B 511037, WO-A 94/01486 und EP-A 581452.

Als Komponente (E) verwendet man insbesondere auch Polyasparaginsäuren oder Cokondensate der Asparaginsäure mit weiteren Aminosäuren, C_4-C_{25}-Mono- oder -Dicarbonsäuren und/oder C_4-C_{25}-Mono- oder -Diaminen. Besonders bevorzugt werden in phosphorhaltigen Säuren hergestellte, mit C_6-C_{22}-Mono- oder -Dicarbonsäuren bzw. mit C_6-C_{22}-Mono- oder -Diaminen modifizierte Polyasparaginsäuren eingesetzt.

Als Komponente (E) geeignete Kondensationsprodukte der Zitronensäure mit Hydroxycarbonsäuren oder Polyhydroxyverbindungen sind z. B. bekannt aus WO-A 93/22362 und WO-A 92/16493. Solche Carboxylgruppen enthaltende Kondensate haben üblicherweise Molmassen bis zu 10000, vorzugsweise bis zu 5000.

Als Komponente (E) eignen sich weiterhin Ethylendiamindibernsteinsäure, Oxydibernsteinsäure, Aminopolycarboxylate, Aminopolyalkylenphosphonate und Polyglutamate.

Weiterhin können zusätzlich zu den Komponenten (B) und (E) oxidierte Stärken als organische Cobuilder verwendet werden.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,5 bis 30 Gew.-%, insbesondere 5 bis 27 Gew.-%, vor allem 10 bis 23 Gew.-% Bleichmittel (F) in Form von Percarbonsäuren, z. B. Diperoxododecandicarbonsäure oder Monoperoxophthalsäure, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze, z.B. Natriumperborat-Monohydrat, Natriumperborat-Tetrahydrat, Natriumcarbonat-Perhydrat oder Natriumphosphat-Perhydrat, Addukten von Wasserstoffperoxid an organische Verbindungen, z.B. Harnstoff-Perhydrat, oder von anorganischen Peroxosalzen, z. B. Alkalimetallpersulfaten, oder -peroxodisulfaten, gegebenenfalls in Kombination mit 0 bis 15 Gew.-%, vorzugsweise 0,1 bis 15 Gew.-%, insbesondere 0,5 bis 8 Gew.-%, Bleichaktivatoren (G). Bei Color-Waschmitteln wird das Bleichmittel (F) (wenn vorhanden) in der Regel ohne Bleichaktivator (G) eingesetzt, ansonsten sind üblicherweise Bleichaktivatoren (G) mit vorhanden.

Als Bleichaktivatoren (G) eignen sich:

- polyacylierte Zucker, z. B. Pentaacetylglucose;

- Acyloxybenzolsulfonsäuren und deren Alkali- und Erdalkalimetallsalze, z. B. Natrium-p-isononanoyloxy-benzolsulfonat oder Natrium-p-benzoyloxy-benzolsulfonat;

- N,N-diacylierte und N,N,N',N'-tetraacylierte Amine, z. B. N,N,N',N'-Tetraacetyl-methylendiamin und -ethylendiamin (TAED), N,N-Diacetylanilin, N,N-Diacetyl-p-toluidin oder 1,3-diacylierte Hydantoine wie 1,3-Diacetyl-5,5-dimethylhydantoin;

- N-Alkyl-N-sulfonyl-carbonamide, z. B. N-Methyl-N-mesyl-acetamid oder N-Methyl-N-mesyl-benzamid;

- N-acylierte cyclische Hydrazide, acylierte Triazole oder Urazole, z. B. Monoacetyl-maleinsäurehydrazid;

- O,N,N-trisubstituierte Hydroxylamine, z.B. O-Benzoyl-N,N-succinylhydroxylamin, O-Acetyl-N,N-succinyl-hydroxylamin oder O,N,N-Triacetylhydroxylamin;

- N,N'-Diacyl-sulfurylamide, z. B. N,N'-Dimethyl-N,N'-diacetylsulfurylamid oder N,N'-Diethyl-N,N'-dipropionyl-sulfurylamid;

- Triacylcyanurate, z.B. Triacetylcyanurat oder Tribenzoylcyanurat;

- Carbonsäureanhydride, z. B. Benzoesäureanhydrid, m-Chlorbenzoesäureanhydrid oder Phthalsäureanhyrid;

- 1,3-Diacyl-4,5-diacyloxy-imidazoline, z. B. 1,3-Diacetyl-4,5-diacetoxyimidazolin;

- Tetraacetylglycoluril und Tetrapropionylglycoluril;

- diacylierte 2,5-Diketopiperazine, z.B. 1,4-Diacetyl-2,5-diketopiperazin;

- Acylierungsprodukte von Propylendiharnstoff und 2,2-Dimethylpropylendiharnstoff, z. B. Tetraacetylpropylendiharnstoff;

- α-Acyloxy-polyacyl-malonamide, z. B. α-Acetoxy-N,N'-diacetylmalonamid;

- Diacyl-dioxohexahydro-1,3,5-triazine, z. B. 1,5-Diacetyl-2,4-dioxohexahydro-1,3,5-triazin;

- Benz-(4H)1,3-oxazin-4-one mit Alkylresten, z. B. Methyl, oder aromatischen Resten z. B. Phenyl, in der 2-Position.

Das beschriebene Bleichsystem aus Bleichmitteln und Bleichaktivatoren kann gegebenenfalls noch Bleichkatalysatoren enthalten. Geeignete Bleichkatalysatoren sind beispielsweise quaternierte Imine und Sulfonimine, die beispielsweise beschrieben sind in US-A 5 360 569 und EP-A 453 003. Besonders wirksame Bleichkatalysatoren sind Mangankomplexe, die beispielsweise in der WO-A 94/21777 beschrieben sind. Solche Verbindungen werden im Falle ihres Einsatzes in den Waschmitteln-Formulierungen höchstens in Mengen bis 1,5 Gew.-%, insbesondere bis 0,5 % Gew.-% eingearbeitet.

Neben dem beschriebenen Bleichsystem aus Bleichmitteln, Bleichaktivatoren und gegebenenfalls Bleichkatalysatoren ist für die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung auch die Verwendung von Systemen mit enzymatischer Peroxidfreisetzung oder von photoaktivierten Bleichsystemen denkbar.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform enthält die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung zusätzlich 0,05 bis 4 Gew.-% Enzyme (H). Vorzugsweise in Waschmitteln eingesetzte Enzyme sind Proteasen, Amylasen, Lipasen und Cellulasen. Von den

Enzymen werden vorzugsweise Mengen von 0,1 - 1,5 Gew.-%, insbesondere vorzugsweise 0,2 bis 1,0 Gew.-%, des konfektionierten Enzyms zugesetzt. Geeignete Proteasen sind z. B. Savinase und Esperase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Lipase ist z. B. Lipolase (Hersteller: Novo Nordisk). Eine geeignete Cellulase ist z. B. Celluzym (Hersteller: Novo Nordisk). Auch die Verwendung von Peroxidasen zur Aktivierung des Bleichsystems ist möglich. Man kann einzelne Enzyme oder eine Kombination unterschiedlicher Enzyme einsetzen. Gegebenenfalls kann die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung noch Enzymstabilisatoren, z. B. Calciumpropionat, Natriumformiat oder Borsäuren oder deren Salze, und/oder Oxidationsverhinderer enthalten.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung kann neben den genannten Hauptkomponenten (A) bis (H) noch folgende weitere übliche Zusätze in den hierfür üblichen Mengen enthalten:

- kationische Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 3 bis 15 Gew.-%, beispielsweise C_6- bis C_{16}-Alkyl-dimethylammoniumhalogenide oder langkettige Alkoxy-dimethylammoniumhalogenide;

- ampholytische Tenside, üblicherweise in einer Menge bis 15 Gew.-%, beispielsweise Derivate von sekundären oder tertiären Aminen, Alkyldimethylaminoxide oder Alkyl- oder Alkoxy-methylaminoxide;

- Vergrauungsinhibitoren und Soil-Release-Polymere, beispielsweise Polyester aus Polyethylenoxiden mit Ethylenglykol und/oder Propylenglykol und aromatischen und/oder aliphatischen Dicarbonsäuren, Polyester aus einseitig endgruppenverschlossenen Polyethylenoxiden mit zwei- und/oder höherwertigen Alkoholen und Dicarbonsäuren, amphiphile Pfropf- oder Copolymere von Vinyl- und/oder Acrylestern auf Polyalkylenoxide oder modifizierte Cellulosen wie z. B. Methylcellulose, Hydroxypropylmethylcellulose oder Carboxymethylcellulose (CMC);

- Farbübertragungsinhibitoren, beispielsweise Homo- und Copolymerisate des Vinylpyrrolidons, des Vinylimidazols, des Vinyloxazolidons oder des 4-Vinylpyridin-N-oxids mit Molmassen von 15.000 bis 100.000 sowie vernetzte feinteilige Polymere auf Basis dieser Monomere;

- nichttensidartige Schaumdämpfer oder Schauminhibitoren, beispielsweise Organopolysiloxane und deren Gemische mit mikrofeiner, gegebenenfalls silanierter Kieselsäure sowie

Paraffine, Wachse, Mikrokristallinwachse und deren Gemische mit silanierter Kieselsäure;

- Komplexbildner (auch in der Funktion von organischen Cobuildern);
- optische Aufheller;
- Polyethylenglykole;
- Parfüme oder Duftstoffe;
- Füllstoffe;
- anorganische Stellmittel, z. B. Natriumsulfat;
- Konfektionierhilfsmittel;
- Löslichkeitsverbesserer;
- Trübungs- und Perlglanzmittel;
- Farbstoffe;
- Korrosionsinhibitoren;
- Peroxidstabilisatoren;
- Elektrolyte.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung ist fest, d. h. liegt üblicherweise pulver- oder granulatförmig oder in Extrudat- oder Tablettenform vor.

Die erfindungsgemäßen pulver- oder granulatförmigen Waschmittel können bis zu 60 Gew.-% anorganischer Stellmitteln enthalten. Üblicherweise wird hierfür Natriumsulfat verwendet. Vorzugsweise sind die erfindungsgemäßen Waschmittel aber arm an Stellmitteln und enthalten nur bis zu 20 Gew.-%, besonders bevorzugt nur bis zu 8 Gew.-% an Stellmitteln, insbesondere bei Kompakt- oder Ultrakompaktwaschmitteln. Die erfindungsgemäßen festen Waschmittel können unterschiedliche Schüttdichten im Bereich von 300 bis 1300 g/l, insbesondere von 550 bis 1200 g/l besitzen. Moderne Kompaktwaschmittel besitzen in der Regel hohe Schüttdichten und zeigen einen Granulataufbau. Zur erwünschten Verdichtung der Waschmittel können die in der Technik üblichen Verfahren eingesetzt werden.

Die erfindungsgemäße Textilwaschmittel-Formulierung wird nach üblichen Methoden hergestellt und gegebenenfalls konfektioniert.

Durch die Mitverwendung der Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I als Komponente (B) gelingt es, die Menge der unlöslichen Bestandteile in dem Buildersystem, bestehend aus einem oder mehreren anorganischen Buildern und einem oder mehreren organischen Cobuildern, zu reduzieren und dadurch die Löslichkeit des gesamten Buildersystems und damit auch des Waschmittels zu verbessern, wobei die anwendungstechnischen Eigenschaften (Primär- und Sekundärwaschvermögen) erhalten oder sogar verbessert werden.

Im folgenden werden typische Zusammensetzungen für Kompakt-Vollwaschmittel und Color-Waschmittel angegeben (die Prozentangaben beziehen sich im folgenden sowie in den Beispielen auf das Gewicht; die Angaben in Klammern bei den Zusammensetzungen (a) und (b) sind Vorzugsbereiche):

(a) Zusammensetzung Kompakt-Vollwaschmittel (pulver- oder granulatförmig)

1-60% (8-30%)	mindestens eines anionischen (C) und eines nichtionischen Tensids (D)
5-50% (10-45%)	mindestens eines anorganischen Builders (A)
0,1-20% (0,5-15%)	mindestens eines organischen Cobuilders (B) und ggfs. (E)
5-30% (10-25%)	eines anorganischen Bleichmittels (F)
0,1-15% (1-8%)	eines Bleichaktivators (G)
0-1% (höchst.0,5%)	eines Bleichkatalysators
0,05-5% (0,2-2,5%)	eines Farbübertragungsinhibitors
0,3-1,5%	eines Soil-Release Polymers
0,1-4% (0,2-2%)	Enzym oder Enzymmischung (H)

Weitere übliche Zusätze:
Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Parfümöle, Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren

(b) Zusammensetzung Color-Waschmittel (pulver- oder granulatförmig)

3 - 50% (8 - 30%)	mindestens eines anionischen (C) und eines nichtionischen Tensids (D)
10 - 60% (20 - 55%)	mindestens eines anorganischen Builders (A)
0 - 15% (0 - 5%)	eines anorganischen Bleichmittels (F)
0,05-5% (0,2-2,5%)	eines Farbübertragungsinhibitors
0,1-20% (1-8%)	mindestens eines organischen Cobuilders (B) und ggfs. (E)
0,2-2%	Enzym oder Enzymmischung (H)
0,2-1,5%	Soil-Release-Polymer

Weitere übliche Zusätze:
Natriumsulfat, Komplexbildner, Phosphonate, optische Aufheller, Parfümöle, Schaumdämpfer, Vergrauungsinhibitoren, Bleichstabilisatoren

Beispiele

In Tabelle 2 sind beispielhaft Zusammensetzungen moderner Kompaktwaschmittel-Formulierungen A bis M zusammengestellt. Die anwendungstechnischen Prüfergebnisse beziehen sich auf die in der Tabelle 2 enthaltenen Textilwaschmittel-Formulierungen A bis C.

Zur Prüfung der anwendungstechnischen Eigenschaften wurden die Waschmittelformulierungen A, B, und C verwendet. Formulierungen B und C enthielten den erfindungsgemäßen organischen Cobuilder α-D,L-Alanin-N,N-diessigsäure (Methylglycin-N,N-diessigsäure, MGDA). Zum Vergleich wurden die zu B und C analogen Formulierungen B bzw. C, die keinen organischen Cobuilder enthielten, hergestellt.

Mit diesen Formulierungen wurden Waschversuche durchgeführt und sowohl das Primärwaschvermögen als auch die Inkrustierungsinhibierung bestimmt.

Waschbedingungen Primärwaschvermögen

Gerät:	Launder-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, U.S.A.

Waschflotte:	250 ml
Waschdauer:	30 Min. bei 60°C
Waschmitteldosierung	4,5 g/l
Wasserhärte:	3 mmol Ca:Mg 3:1
Flottenverhältnis	1:12,5
Prüfgewebe:	WFK 10D, WFK 20D (WFK-Testgewebe GmbH, D-41379 Brüggen-Bracht) EMPA 101, EPMA 104 (Eidgenössische Materialprüfanstalt, St. Gallen, Schweiz)

Die gewaschenen Prüfgewebe wurden mit einem Photometer der Fa. Datacolor (Elrepho® 2000) vermessen. Angegeben sind jeweils die Summenwerte der auf den einzelnen Prüfgewebe durch Mehrfachmessung erhaltenen Remmissionsmittelwerte.

Waschbedingungen Inkrustierung

Gerät:	Launder-o-meter der Fa. Atlas, Chicago, U.S.A.
Waschflotte:	250 ml
Waschdauer:	30 Min. bei 60°C
Waschzyklen:	15
Waschmitteldosierung	4,5 g/l
Wasserhärte:	4 mmol Ca:Mg 4:1
Flottenverhältnis	1:12,5
Prüfgewebe:	Baumwoll-Nesselgewebe

Die in der Tabelle beschriebenen Waschmittelformulierungen wurden jeweils zum Waschen von Testgewebe aus Baumwolle verwendet. Die Zahl der Waschzyklen betrug 15. Nach dieser Anzahl von Wäschen wurde der Aschegehalt des Gewebes ermittelt, indem man das Testgewebe jeweils bei 700°C veraschte.

Tabelle 1

Waschergebnisse

Beispiel Nr.	Formulierung	Zeolith A als Builder in [%]	Na_2CO_3 als Builder in [%]	MGDA als Cobuilder in [%]	Asche [%]	Primärwaschvermögen Summe Remission in [%]
1	B	28,5	9,5	5	1,84	189,7
2	C	24	8	8	1,86	206,1
V1	A	36	12	-	2,86	178,7
V2	B	28,5	9,5	-	3,15	176,1
V3	C	24	8	-	3,80	166,7

Den Beispielen V1, V2 und V3 ist zu entnehmen, daß durch Reduktion des Builderanteils um 10 bis 16% die Inkrustierung deutlich zunimmt und gleichzeitig das Primärwaschvermögen der Formulierung sich verschlechtert. Ersetzt man die Hälfte des reduzierten Builderanteils durch den erfindungsgemäßen Cobuilder MGDA (Beispiel 1 durch 5% MGDA, Beispiel 2 durch 8% MGDA), dann werden die Inkrustierungsinhibierung und das Primärwaschvermögen deutlich verbessert, man übertrifft sogar das mit kompletten Buildersystem formulierte Vergleichswaschmittel A (V1).

Der erfindungsgemäße Cobuilder gestattet also die unlöslichen Anteile der Waschmittelformulierungen zu reduzieren, wobei gleichzeitig Verbesserungen des Primärwaschvermögens und der Inkrustierungsinhibierung erhalten werden.

Tabelle 2

Waschmittelformulierungen

Bestandteile	Zusammensetzung [%]												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
lineares C_{12}-Alkylbenzolsulfonat (Natriumsalz)	8	8	8										
C_{12}-C_{18}-Alkylsulfat				10	10	10	10	10	10	10	8	8	8
C_{12}-Fettalkohol x 2EO-sulfat											2	2	2
C_{12}-C_{18}-Fettalkohol x 4 EO											3	3	3
C_{12}-C_{18}-Fettalkohol x 7 EO				7	7	7	7					4	4
C_{13}-C_{15}-Oxoalkohol x 7 EO	7	7	7										
C_{16}-C_{18}-Glucamid											4		
C_{12}-C_{14}-Alkylpolyglucosid								9					
C_8-C_{18}-Fettsäuremethyltetraglykolamid									9				
Oleoylsarkosinat										9			
Seife (übliches Fettsäure-Natriumsalz)	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	2	2	2

Bestandteile	Zusammensetzung [%]												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Na-metasilikat x 5,5 H2O				3	3	3	3	3	3	3			
Zeolith A	36	28,5	24	30	20	10	10	30	30	30	20	15	20
Zeolith P							10						
Schichtsilikat SKS 6											15	15	15
amorphes Natriumdisilikat													
Natriumcarbonat	12	9,5	8	10	10	10	10	8	8	8			10
Natriumcitrat											5	5	
MGDA (als Trinatriumsalz)		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
TAED	2	2	2	5	5	5	5	4	4	4	5	5	5
Natriumperborat x 4H2O	22	22	22										
Natriumperborat x 1H2O								14,4	14,4	14,4			
Natriumpercarbonat				15	15	15	15				15	15	15

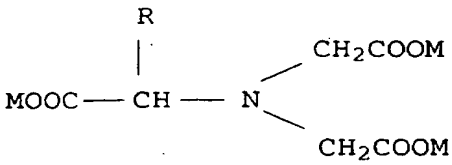
Bestandteile	Zusammensetzung [%]												
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
Carboxymethylcellulose	1	1	1	1	1	1	1	1,2	1,2	1,2	1	1	1
Lipase	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Protease	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Cellulase	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Natriumsulfat	2	2	2	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Polymer (AS/MS-Copolymer MW 70000)	5	5	8	5	5	5	5	5	5	5	4	4	4
übliches Phosphonat											0,5	0,5	0,5
übliches Soil-Release Polymer				0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
üblicher Farbübertragungsinhibitor				0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,5	0,5	0,5
Wasser	2	7	10	3,3	13,3	23,3	13,3	4,7	4,7	4,7	5,5	10,5	0,5

Patentansprüche

1. Feste Textilwaschmittel-Formulierung, enthaltend

(A) 1 bis 60 Gew.-% anorganische Builder auf Basis von kristallinen oder amorphen Alumosilicaten, kristallinen oder amorphen Silicaten, Carbonaten und/oder Phosphaten,

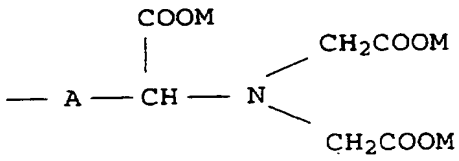
(B) 0,1 bis 25 Gew.-% eines oder mehrerer Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate der allgemeinen Formel I



(I)

in der

R für C_1- bis C_{30}-Alkyl oder C_2- bis C_{30}-Alkenyl, welche zusätzlich als Substituenten bis zu 5 Hydroxylgruppen, Formylgruppen, C_1- bis C_4-Alkoxygruppen, Phenoxygruppen oder C_1-bis C_4-Alkoxycarbonylgruppen tragen und durch bis zu 5 nicht benachbarte Sauerstoffatome unterbrochen sein können, Alkoxylat-Gruppierungen der Formel $-(CH_2)_k-O-(A^1O)_m-(A^2O)_n-Y$, in der A^1 und A^2 unabhängig voneinander 1,2-Alkylengruppen mit 2 bis 4 C-Atomen bezeichnen, Y Wasserstoff, C_1- bis C_{12}-Alkyl, Phenyl oder C_1- bis C_4-Alkoxycarbonyl bedeutet und k für die Zahl 1, 2 oder 3 sowie m und n jeweils für Zahlen von 0 bis 50 stehen, wobei die Summe aus m + n mindestens 4 betragen muß, Phenylalkylgruppen mit 1 bis 20 C-Atomen im Alkyl, einen fünf- oder sechsgliedrigen ungesättigten oder gesättigten heterocyclischen Ring mit bis zu drei Heteroatomen aus der Gruppe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel, welcher zusätzlich benzanelliert sein kann, wobei alle bei den Bedeutungen für R genannten Phenylkerne und heterocyclischen Ringe noch zusätzlich als Substituenten bis zu drei C_1- bis C_4-Alkylgruppen, Hydroxylgruppen, Carboxylgruppen, Sulfogruppen oder C_1 bis C_4-Alkoxycarbonylgruppen tragen können, oder einen Rest der Formel



steht, wobei A eine C_1- bis C_{12}-Alkylen-Brücke oder eine chemische Bindung bezeichnet, und

M Wasserstoff, Alkalimetall, Erdalkalimetall, Ammonium oder substituiertes Ammonium in den entsprechenden stöchiometrischen Mengen bedeutet,

als organische Cobuilder,

(C) 1 bis 40 Gew.-% anionische Tenside und

(D) 0,5 bis 30 Gew.-% nichtionische Tenside.

2. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach Anspruch 1, enthaltend zusätzlich

(E) 0,5 bis 20 Gew.-% weitere organische Cobuilder in Form von niedermolekularen, oligomeren oder polymeren Carbonsäuren oder Phosphonsäuren oder deren Salzen.

3. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach Anspruch 1 oder 2, enthaltend zusätzlich

(F) 0,5 bis 30 Gew.-% Bleichmittel in Form von Percarbonsäuren, Addukten von Wasserstoffperoxid an anorganische Salze oder organische Verbindungen oder von anorganischen Peroxosalzen sowie gegebenenfalls

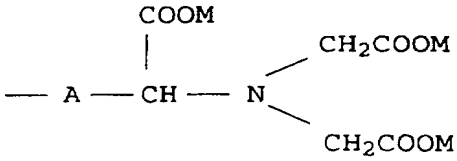
(G) 0,1 bis 15 Gew.-% Bleichaktivatoren.

4. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 3, enthaltend zusätzlich

(H) 0,05 bis 4 Gew.-% Enzyme.

5. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 4, enthaltend als eine anorganische Builder-Komponente (A) eine Mischung aus Zeolith A und Natriumcarbonat im Gew.-Verhältnis von 85:15 bis 40:60.

6. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 5, enthaltend als Glycin-N,N-diessigsäure-Derivate I für (B) solche, bei denen R für C_1- bis C_{20}-Alkyl, C_2- bis C_{20}-Alkenyl oder einen Rest der Formel



steht.

7. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 6, bei der die Komponenten (C) und (D) im Gew.-Verhältnis von 95:5 bis 20:80 stehen.

8. Feste Textilwaschmittel-Formulierung nach den Ansprüchen 1 bis 7 mit einer Schüttdichte von 300 bis 1300 g/l.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/EP 96/04817

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 6 C11D3/33 C11D17/06

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
IPC 6 C11D

--

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DE 43 19 935 A (BASF AG) 22 December 1994 cited in the application see claims 1,2 ---	1
A	DE 33 40 164 A (CAMP JABONES) 23 May 1985 see claims ---	1-4,8
A	EP 0 463 801 A (CLOROX CO) 2 January 1992 see page 6, line 40 - page 7, line 35; claims 1-9; example A --- -/--	1-4,7,8

[X] Further documents are listed in the continuation of box C.

[X] Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
14 March 1997	27. 03. 97

Name and mailing address of the ISA	Authorized officer
European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Grittern, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat Application No
PCT/EP 96/04817

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9419 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 94-156882 XP002027611 & JP 06 100 884 A (LION CORP) , 12 April 1994 see abstract ---	1,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8108 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 81-12519D XP002027612 & JP 55 160 099 A (KUREHA CHEM IND KK) , 13 December 1980 cited in the application see abstract -----	1

Form PCT/ISA/210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In. .iation on patent family members

Internatic Application No
PCT/EP 96/04817

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 4319935 A	22-12-94	CA 2162122 A	22-12-94
		WO 9429421 A	22-12-94
		EP 0703971 A	03-04-96
		JP 8511255 T	26-11-96
DE 3340164 A	23-05-85	NONE	
EP 0463801 A	02-01-92	CA 2044954 A	23-12-91
		JP 5132696 A	28-05-93

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat[illegible]s Aktenzeichen
PCT/EP 96/04817

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
IPK 6 C11D3/33 C11D17/06

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
IPK 6 C11D

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DE 43 19 935 A (BASF AG) 22.Dezember 1994 in der Anmeldung erwähnt siehe Ansprüche 1,2 ---	1
A	DE 33 40 164 A (CAMP JABONES) 23.Mai 1985 siehe Ansprüche ---	1-4,8
A	EP 0 463 801 A (CLOROX CO) 2.Januar 1992 siehe Seite 6, Zeile 40 - Seite 7, Zeile 35; Ansprüche 1-9; Beispiel A --- -/--	1-4,7,8

[X] Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

[X] Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :
"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
"E" älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche	Absendedatum des internationalen Recherchenberichts
14.März 1997	27. 03. 97

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde	Bevollmächtigter Bediensteter
Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax (+ 31-70) 340-3016	Grittern, A

Formblatt PCT/ISA/210 (Blatt 2) (Juli 1992)

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internat. s Aktenzeichen
PCT/EP 96/04817

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 9419 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 94-156882 XP002027611 & JP 06 100 884 A (LION CORP) , 12.April 1994 siehe Zusammenfassung ---	1,8
A	DATABASE WPI Section Ch, Week 8108 Derwent Publications Ltd., London, GB; Class D25, AN 81-12519D XP002027612 & JP 55 160 099 A (KUREHA CHEM IND KK) , 13.Dezember 1980 in der Anmeldung erwähnt siehe Zusammenfassung -----	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP 96/04817

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 4319935 A	22-12-94	CA 2162122 A	22-12-94
		WO 9429421 A	22-12-94
		EP 0703971 A	03-04-96
		JP 8511255 T	26-11-96
DE 3340164 A	23-05-85	KEINE	
EP 0463801 A	02-01-92	CA 2044954 A	23-12-91
		JP 5132696 A	28-05-93